

Best Available Copy

특2002-0044184

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
G06G 9/087

(11) 공개번호 특2002-0044184  
(43) 공개일자 2002년06월14일

(21) 출원번호 10-2002-7005902  
(22) 출원일자 2002년05월07일  
    변역문제출일자 2002년05월07일  
(86) 국제출원번호 PC17/JP2001/07781 (87) 국제공개번호 WO 2002/21219  
(86) 국제출원출원일자 2001년09월07일 (87) 국제공개일자 2002년03월14일  
(81) 지정국 국내특허: 중국, 일본, 대한민국, 미국, EP, 유럽특허, 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키, 미국

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00272000, 2000년09월07일, 일본(JP)  
JP-P-2000-00272001, 2000년09월07일, 일본(JP)  
(71) 출원인 미쯔비시카쿠 가부시키가이샤 사토, 아키오  
(72) 발명자 일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세찌 3조오메 2반, 5고  
    메우리유지  
    일본국치바켄소데가우리시나가우리580-32미쯔비시카쿠가부시키가이샤나미  
    카와사키쥬지  
    일본국치바켄소데가우리시나가우리580-32미쯔비시카쿠가부시키가이샤나미  
    신마사아키  
    일본국치바켄소데가우리시나가우리580-32미쯔비시카쿠가부시키가이샤나미  
    마츠오카히로시  
(74) 대리인 일본국치바켄소데가우리시나가우리580-32미쯔비시카쿠가부시키가이샤나미  
    신중훈, 임옥준

심사청구: 있음

(54) 토너조성을 및 그 제조방법

요약

본 발명은, 전자사진, 정전인쇄 등에 있어서 정전하상을 현상하는 데 이용되는 전자사진용 토너조성을 및 이러한 토너조성의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 토너조성은, 비인더수지성분(성분(A))과, 착색제성분(성분(B))을 함유하고, 상기 비인더수지성분(성분(A))은, 특정의 가교방향족 폴리메스테르수지성분(성분(a-1))과, 특정의 선형상 방향족 폴리메스테르수지성분(성분(a-2))을 함유하고 있고, 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가, 양자의 합계중량을 기준으로 해서, 성분(a-1)이 5 내지 80중량%, 성분(a-2)가 20 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성물이다.

본 발명에 의하면, 분쇄성, 왁스분산성 및 기계적 내구성이 우수하고, 내블로킹성 및 내오프셋성이 우수하며, 또, 현상물의 정착성과 현상내구성간의 밸런스가 우수한 전자사진용 토너조성을 제공하는 것이 가능하다.

도면

도1

발명자

지출번호

본 발명은, 전자사진, 정전인쇄 등에 있어서 정전하상을 현상하는 데 이용되는 전자사진용 토너조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

사무자동화의 발전에 따라, 전자사진법을 이용한 복사기나 레이저프린터의 수요는, 급속히 증가하고 있고, 그들의 성능에 대한 요구도 고도화되고 있다.

일반적으로, 전자사진법을 이용해서 가시화상을 얻기 위해서는, 셀렌, 비정질 실리콘, 유기반도체 등의 감광체를 대전한 후, 노광하고, 토너를 함유하는 현상제를 이용해서 현상을 행하여, 감광체상에 토너상을 형성하고, 해당 토너상을 전사지에 전사한 후, 열로 등을 이용해서 정착하는 방법이 채용되고 있다.

이 때, 현상된 화상에 흐림이 없고, 충분한 화상농도를 지닌 선명한 화상이 형성될 필요가 있는 것은 물론이지만, 근년, 고속화, 에너지절약화 및 높은 현상내구성이 요구되고 있다. 또한, 특히, 안정성의 향상은, 유지보수불필요화가 강하게 요구되고 있고, 또한, 저온정착성이 우수한 토너가 요청되고 있다. 토너의 정착성을 개선하기 위해서는, 일반적으로 용용시의 토너의 점도를 저하시켜서 해당 토너와 정착기재와의 접촉면적을 크게 할 필요가 있고, 그 때문에 종래 사용하는 바인더수지(즉, 결합수지)의 유리전이온도(Tg)를 저하시키거나 분자량을 적게 하는 것이 행해져 왔다.

그러나, 유리전이온도가 낮은 수지는 일반적으로 내블로킹성이 좋지 않으므로, 토너의 사용시 혹은 저장시에 분체로서 안정적으로 존재시키기가 곤란하고, 또한, 분자량이 적고 고유동성의 수지를 사용할 경우, 그리고, 토너화상을 열을 이용해서 정착시킬 경우에, 해당 정착등만에 열과 용융상태의 토너가 직접 접촉하게 된다.

이 때, 열로상으로 이행한 토너가, 해당 토너이후에 공급되는 전사지 등을 오염시키는 문제가 있었다(이것을 "오프셋현상"이라 칭함).

이 문제점을 해결하기 위해, 분자량분포를 넓게 하는 것이 일반적으로 행해지고 있어, 수지가 용해될 때의 고유동성과 고온시의 고점성을 동시에 만족시켜서, 저온정착성과 고온시의 내오프셋성을 동시에 실현시키고 있다.

그러나, 저분자량쪽의 조성비를 높게 하거나, 저분자량쪽의 폴리머의 분자량을 적게 한 경우, 고유동성은 확보되나 저온정착성은 떨어지거나, 내오프셋성은 악화되고, 또, 분자량의 저하에 의해, 수지 자체의 강도가 저하하고, 장시간 운전에 의한 토너의 열화가 일어나, 화질이 악화된다고 하는 문제가 있었다.

한편, 저분자량 수지의 양을 줄이거나, 수지의 분자량을 크게 하면, 내오프셋성은 개선되나, 고유동성이 저해되므로 저온정착성은 악화된다.

이와 같이, 종래의 기술에 의하면, 저온정착성과 내오프셋성(이를 2가지 특성은 이질배반적인 특성임)을 동시에 우수한 성능으로 실현시키는 것은 불가능하다.

일반적으로, 바인더수지로서 사용되는 폴리에스테르수지도, 정착성 및 내오프셋성을 만족시키기 위해 분자량분포를 넓게 할 필요가 있고, 그 때문에 3작용성 모노머를 사용하고 있다.

그러나, 일반적으로 다가알콜과 다가카르복시산을 탈수중축합해서 폴리에스테르를 제조하는 과정에 있어서, 중합반응기에 3작용성 모노머를 주입해서 탈수중축합반응과 가교반응을 동시에 진행시킬 경우, 가교반응이 지나치게 진행되면 와이센버그효과(Weissenberg effect)로 수지가 교반봉에 감겨 교반불능으로 되므로, 그와 같은 트러블이 발생하기 전에 중축합반응을 종료하고, 2축합을 등의 별도의 반응장치로 반응을 진행시킬 필요가 있었다.

본 발명자들은, 이미 일본국 특공평 7-101319호 공보 등에 있어서, 특정의 우레탄가교결합에 의해, 폴리에스테르수지의 분자량을 교분자화하는 동시에, 분자량분포를 넓게 하는 기술을 개시하였다. 이 기술은, 가교용 폴리에스테르수지와 선형성 저분자량 폴리에스테르수지를 개별적으로 제조하고, 양자를 혼합해서, 얻어진 혼합물과 다가 이소시아네이트를 2축합을 등으로 혼련시켜서 가교반응시키는 방법이다. 이 기술은, 당시의 시대적 요청에 부응하는 것이 가능했던 점에서 매우 의미있는 기술이나, 그 후, 복사기나 인쇄기의 고속화, 디지털화 및 컬러화의 기술이 대폭 진전되었으므로, 이 기술에 의하더라도 만족스러운 저온정착성을 실현시키기 위해 저분자량수지의 비율을 높게 해서 유동성을 높게 하면, 내오프셋성이 악화될 경우가 있고, 역으로, 만족스러운 내오프셋성을 얻기 위해 고분자량수지의 비율을 증대시켜 고점성으로 하면, 정착성이 불량으로 될 경우가 있었다.

또, 일본국 공고특허평 8-5947호 공보에는, 개질화된 폴리에스테르수지를 함유하는 토너에 관한 기술이 개시되어 있다. 즉, 폴리에스테르, 특정의 하이드록시카르복시산, 특정의 디올, 특정의 디카르복시산 및 특정의 가교제를 소정 비율로 반응시켜서, 폴리화학적 특성이 우수한 견착재료 등에 유용한 상기 수지를 제조한다. 보다 구체적으로는, (A) 폴리에스테르 또는 폴리에스테르혼합물(1 내지 99중량%), (B) C2 내지 C21의 하이드록시카르복시산 또는 그 유도체(0 내지 60중량%), (C) C2 내지 C25의 디올(40 내지 60중량%), (D) C3 내지 C22의 카르복시산(40 내지 60중량%) 또는 그 유도체(1 내지 99%) 및 (E) 가교제(예를 들면, 무수 트리멜리트산)(0 내지 10%)와, 130 내지 350℃에서 에스테르전이촉매의 존재하에 반응시켜서 목표로 하는 수지를 제조한다. 여기서, 성분(A) 내지 (E)는, 합계로 100%이며, 성분(C) 및 (D)는 합계로 100%인 것이 바람직하다.

그러나, 일본국 공고특허평 8-5947호 공보에 개시되어 있는 기술만으로는, 하기 특성:

- (1) 우수한 내블로킹성,
- (2) 우수한 내오프셋성,
- (3) 우수한 분체성,
- (4) 우수한 기계적 내구성,
- (5) 우수한 왁스분산성, 및

(6) 현상후의 정착성과 현상내구성간의 우수한 밸런스

를 동시에 만족시키는 것은 불가능하였다.

근년, 전자사진방식으로의 화상형성방식으로서, 컴퓨터나 팩시밀리장치로부터 정보를 출력할 수 있는 디지털방식이 각광을 받고 있다. 이 디지털방식의 노광에 대해서는, 노광수단으로서 레이저가 이용되고 있으므로, 종래의 아날로그방식에 비해서 미세한 선화상을 출력할 수 있어, 보다 섬세한 화상을 얻을 수 있도록 입자직경(평균입자직경)이 적은 토너가 요구되고 있다.

그러나, 토너의 입자직경을 적게 한 경우, 그 내부에 함유된 수지의 강도, 즉, 기계적 내구성이 적으면, 토너의 제조공정에 있어서, 바람직하지 않은 미분말의 발생량이 다양으로 되게 되어, 생산효율이 대폭 떨어져, 비용상승의 커다란 원인으로 된다고 하는 문제점이 있었다.

또, 토너의 입자직경을 적게 한 경우, 복사기내에서 캐리어와의 교반중에 미분말의 발생하기 쉬워, 캐리어가 오염되고, 대전량을 불안정하게 하거나, 흐름의 발생을 유발할 경우가 있어, 유지보수불필요를 요구하는 현상화에 응하기 곤란하다고 하는 문제점이 있었다.

즉, 복사기의 조작(이 조작에는 토너의 취급을 포함한)에 있어서는 유지보수불필요로 하는 것이 요구되고 있고, 따라서, 캐리어오염이 적고, 장기간 안정한 현상화상을 얻는 것이 가능한 현상내구성이 있는 토너가 강하게 요망되고 있다.

바인더수지만으로 정착성과 내오프셋성의 양립을 도모할 뿐만 아니라, 미형성을 부여가능한 첨가제(악스)를 사용하는 것을 목적으로 하는 것이 널리 알려져 있다.

악스를 사용한 경우, 복사기내에서 캐리어와의 교반중에, 토너조성물중의 악스가 해당 토너조성물표면에로부터 떨어져 대전량을 불안정하게 하거나, 감광체상에 필름(filming)을 일으키거나 한다고 하는 문제점이 있었다.

이와 같은 문제점을 방지하기 위해서, 악스가 토너중에 미세하게 균일하게 분산하고 있을 것이 요망되나, 악스로서는 일반적으로 저분자량의 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌이 이용되므로, 일반적으로 폴리에스테르 등의 상용성은 나쁜 것이 많고, 이 때문에 토너에 분산시킬 경우, 입자직경이 커지게 되는 경향이 있다.

근년, 인구의 증가에 따라 에너지사용량이 확대되어 자원이 고갈되고 있다. 이와 관련해서, 자원절약, 에너지절약, 자원의 재활용 등이 요구되고 있다.

PET병에 대해서도, 각 자치체가 재활용을 행하기 시작하며, 의류나 용기로써 이용하기 시작하고 있으므로, 리사이클(재활용) PET의 재이용의 요망도 높다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

본 발명의 목적은, 종래의 기술에서는 얻을 수 없었던 하기 특성:

- (1) 우수한 내분리성,
- (2) 우수한 내오프셋성,
- (3) 우수한 분쇄성,
- (4) 우수한 기계적 내구성,
- (5) 우수한 악스분산성 및

(6) 현상후의 정착성과 현상내구성간의 우수한 밸런스를 모두 제니는 우수한 전자사진용 토너조성물을 제공하는 데 있다.

**발명의 개시**

본 발명은, 하기 [1] 내지 [13]항에 기재한 사항에 의해 특징된다.

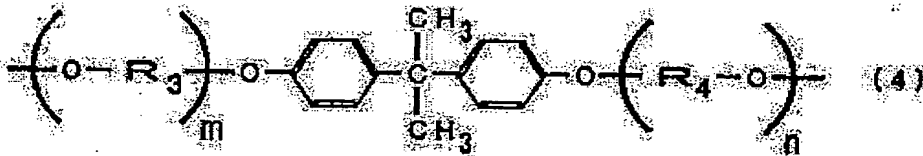
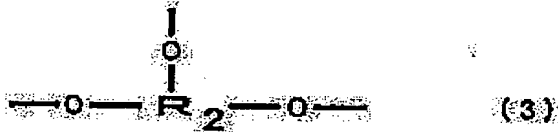
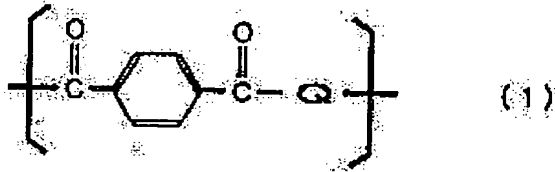
[1] 바인더수지성분(성분(A))과 착색제성분(성분(B))을 함유해서 이루어진 토너조성물에 있어서,

상기 바인더수지성분(성분(A))은, 가교방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-1))과, 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-2))을 함유해서 이루어지고,

상기 가교방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-1))은, 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)중의 다가알콜유래 원자단 0가, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 39.9 내지 65몰%, 하기 화학식(3)으로 표시되는 다가알콜유래 원자단 0.1 내지 20몰%, 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 15 내지 60몰%로 이루어지고, 상기 성분(a-1)중에 존재하는 하기 화학식(6)으로 표시되는 가교기가, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서 0.1 내지 20몰%이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(6)으로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있는 가교방향족 폴리에스테르수지이며,

상기 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분(성분(a-2))은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 0가, 해당 성분(a-2)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 40 내지 65몰%, 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 15 내지 60몰%의 선형상 방향족 폴리에스테르수지이며,

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가, 양 성분의 총중량을 기준으로 해서, 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성물.



(식중, 화학식(1)에 있어서, 0는 다가알킬유래 원자단이며)

화학식(2)에 있어서, R<sub>1</sub>은, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고,

화학식(3)에 있어서, R<sub>2</sub>은, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고,

화학식(4)에 있어서, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고,

화학식(4)에 있어서, m 및 n은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고,

화학식(5)에 있어서, R<sub>6</sub>은 지방족이어도 되고 혹은 방향족이어도 되며, C 및 H 이외의 원자로서 N, O 및 S를 포함해도 되는 탄소원자수 1 내지 20의 원자단임).

[2] 비인더수지성분[성분(A)]과 착색제성분[성분(B)]을 함유해서 이루어진 토너조성물에 있어서,

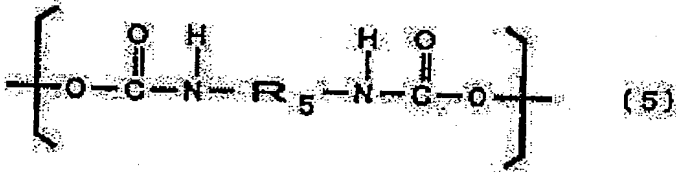
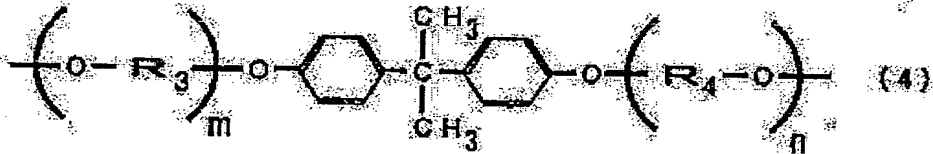
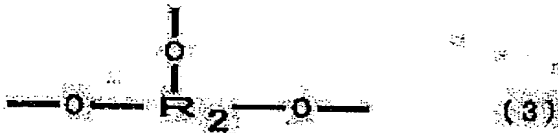
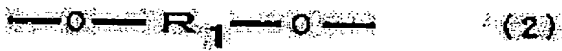
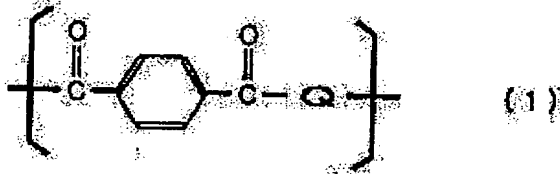
상기 비인더수지성분[성분(A)]은, 가교방향족-플리에스테르수지성분[성분(a-1)]과, 선형상-방향족-플리에스테르수지성분[성분(a-2)]을 함유해서 이루어지고,

상기 가교방향족-플리에스테르수지성분[성분(a-1)]은, 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)중의 다가알킬유래 원자단 0가, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가알킬유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알킬유래 원자단 39.9 내지 65몰%, 하기 화학식(3)으로 표시되는 다가알킬유래 원자단 0.1 내지 20몰%, 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알킬

유래 원자단 15 내지 60몰%로 이루어지고, 상기 성분(a-1)중에 존재하는 하기 화학식(5)로 표시되는 가교기가, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서 0.1 내지 20몰%이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(5)로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있는 가교방향족 폴리에스테르수지이며,

상기 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 0가, 해당 성분(a-2)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 40 내지 85몰% 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 15 내지 60몰%인 선형상 방향족 폴리에스테르수지이며,

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가, 양 성분의 총중량을 기준으로 해서, 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성물;



(식중, 화학식(1)에 있어서, n는 다가알콜유래 원자단이며;

화학식(2)에 있어서, R<sub>1</sub>은, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(3)에 있어서, R<sub>2</sub>는, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고;

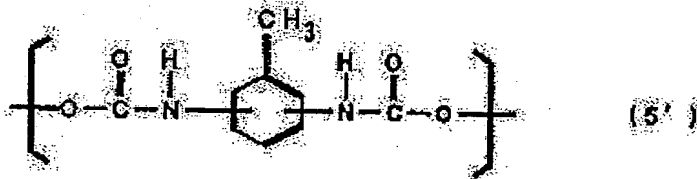
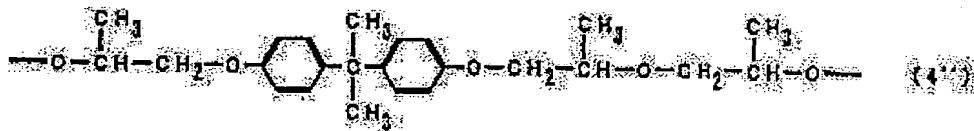
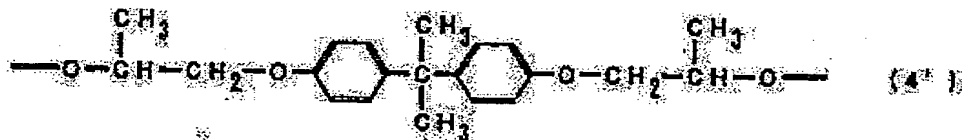
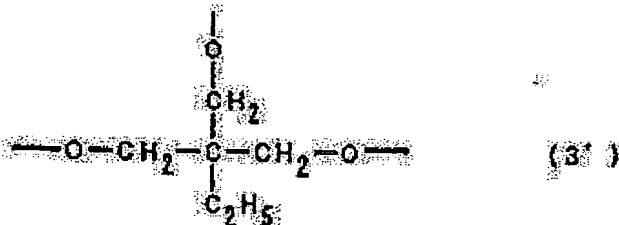
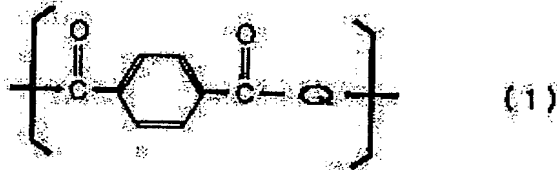
화학식(4)에 있어서, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화합식(4)에 있어서,  $m$  및  $n$ 은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고;

화합식(5)에 있어서,  $R_5$ 는 지방족이어도 되고 혹은 방향족이어도 되며, 페닐기를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20의 원자단임).

[3] 상기 [1]항 또는 [2]항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 점탄성이, 온도로서 가로축을,  $\eta$  (저장탄성률)의 대수로서 세로축을 이용해서 얻어진 곡선에 있어서, 온도범위 100 내지 180°C에 있어서의 미분곡선의 최대치를 지닌 슬더 또는 피크가, 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현되는 것인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

[4] 상기 [2]항 또는 [3]항에 있어서, 상기 화합식(2)가 하기 화합식(2')이고, 상기 화합식(3)이 하기 화합식(3')이고, 상기 화합식(4)가 하기 화합식(4') 및/또는 하기 화합식(4'')이며, 상기 화합식(5)가 하기 화합식(5')인 것을 특징으로 하는 토너조성을:



[5] 상기 [1]항 내지 [4]항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 테트라하이드로푸란(THF)가용부분에 대해서, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정된 경우, 분자량분포( $M_w/M_n$ )가 6 내지 100인 것을 특징으로 하는 토너조성을.

[6] 상기 [1]항 내지 [5]항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 테트라하이드로푸란(THF)가용부분에 대해서, 겔 투과크로마토그래피(GPC)로 측정할 경우, 피크분지량이 1,000 내지 8,000인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

[7] 상기 [1]항 내지 [6]항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 테트라하이드로푸란(THF)가용부분이, 바인더수지성분(성분(A))중 0.1 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

[8] 상기 [1]항 내지 [7]항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 유리전이온도(Tg)가 40 내지 70℃인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

[9] 상기 [1]항 내지 [8]항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 밀도가 1.22 내지 1.27g/cm<sup>3</sup>인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

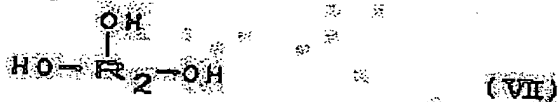
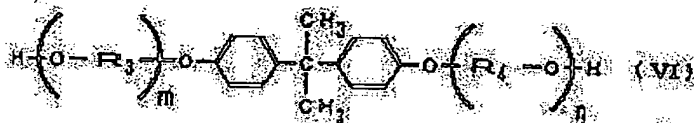
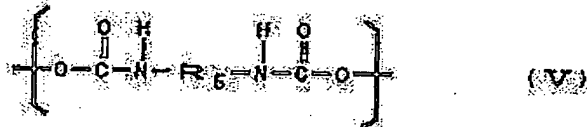
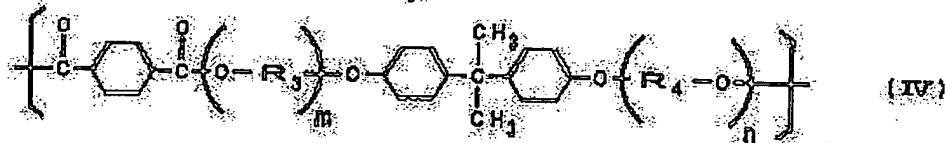
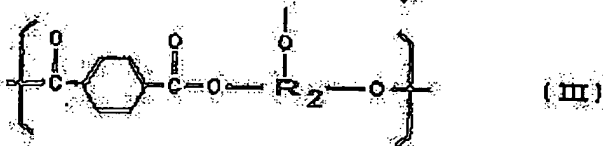
[10] 상기 [1]항 내지 [9]항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 애가가 0 내지 100KOHmg/g인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

[11] 하기 화학식(Ⅰ)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 하기 화학식(Ⅳ)로 표시되는 다가알콜과 하기 화학식(Ⅶ)로 표시되는 다가알콜을 함유해서 이루어진 다가알콜로 해중합(depolymerization)한 후에 또는 이 해중합과 동시에, 하기 화학식(Ⅷ)로 표시되는 가교제를 첨가해서 가교반응을 행함으로써, 상기 화학식(Ⅰ)로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(Ⅲ)으로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(Ⅳ)로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식(Ⅴ)로 표시되는 가교기를 지닌 가교방향족 폴리에스테르수지(성분(a-1))(해당 성분(a-1)에 있어서, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 다가알콜유래 원자단의 합계수를 기준으로 해서, 화학식(Ⅱ)로 표시되는 반복단위의 함유량이 39.9 내지 65몰%, 하기 화학식(Ⅲ)으로 표시되는 반복단위의 함유량이 0.1 내지 20몰%, 화학식(Ⅳ)로 표시되는 반복단위의 함유량이 15 내지 60몰%, 화학식(Ⅴ)로 표시되는 가교기의 함유량이 0.1 내지 20몰%이고, 상기 화학식(Ⅱ), (Ⅲ) 및 (Ⅳ)로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 반복단위가 화학식(Ⅴ)로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있음)을 제조하는 제 1공정.

상기 화학식(Ⅰ)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 상기 화학식(Ⅶ)으로 표시되는 다가알콜을 함유해서 이루어진 다가알콜로 해중합함으로써, 상기 화학식(Ⅱ)로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식(Ⅳ)로 표시되는 반복단위를 지닌 선형상 방향족 폴리에스테르수지(성분(a-2))(해당 성분(a-2)에 있어서, 화학식(Ⅱ)로 표시되는 반복단위의 함유량이 40 내지 80몰%이고, 화학식(Ⅳ)로 표시되는 반복단위의 함유량이 15 내지 60몰%)을 제조하는 제 2공정.

상기 제 1공정에서 제조한 성분(a-1)과 상기 제 2공정에서 제조한 성분(a-2)를, 해당 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%의 비율로 용융혼련함으로써 바인더수지성분(성분(A))을 제조하는 제 3공정 및

상기 제 3공정에서 제조한 바인더수지성분(성분(A))과 적색제성분(성분(B))을 용융혼련해서 토너조성물을 제조하는 제 4공정을 구비한 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.



(식중, 화학식(II)에 있어서, R<sub>1</sub>은, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(III) 및 화학식(VII)에 있어서, R<sub>2</sub>은, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고;

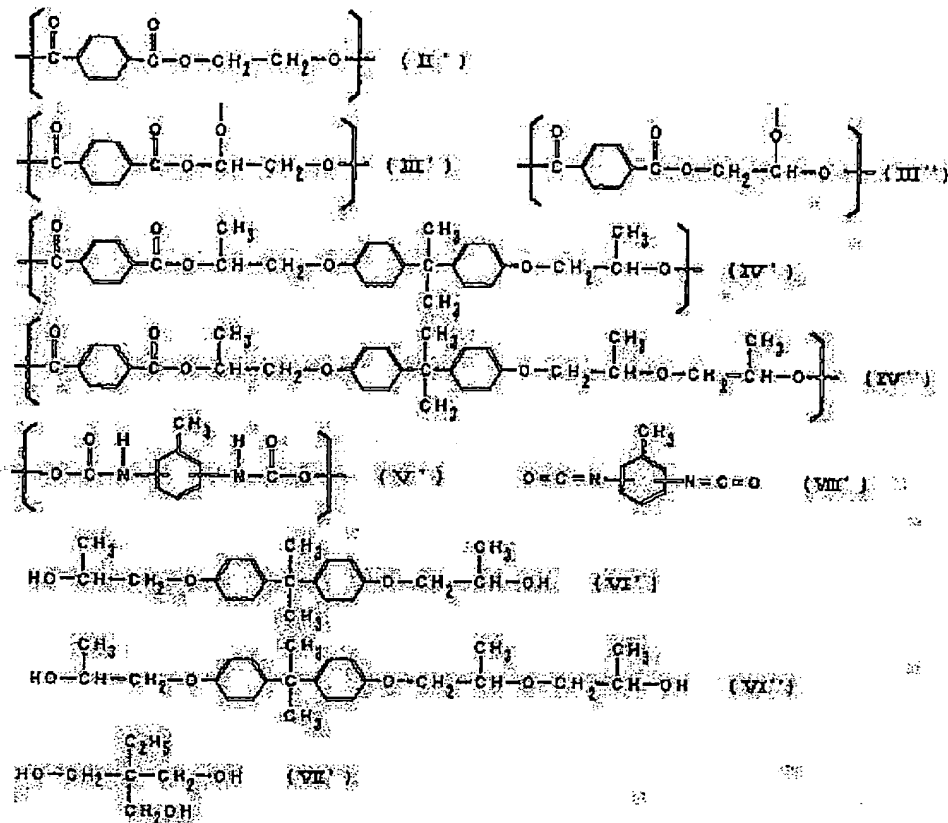
화학식(IV) 및 화학식(VI)에 있어서, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(IV) 및 화학식(VI)에 있어서, m 및 n은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고;

화학식(V) 및 화학식(VIII)에 있어서, R<sub>5</sub>는 지방족이어도 되고 혹은 방향족이어도 되며, 폐닐기를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20의 원자단임).

[12] 상기 [11]항에 있어서, 상기 화학식(II)가 하기 화학식(II')이고, 상기 화학식(III)이 하기 화학식(III') 및/또는 하기 화학식(III'')이고, 상기 화학식(IV)가 하기 화학식(IV') 및/또는 하기 화학식(IV'')이고, 상기 화학식(V)가 하기 화학식(V')이고, 상기 화학식(VI)이 하기 화학식(VI') 및/또는 하기 화학식(VI'')이고, 상기 화학식(VII)이 하기 화학식(VII')인 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.





[13] 상기 [11]항에 있어서, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르가, 리사이올 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 및/또는 리사이올 PBT(폴리부틸렌테레프탈레이트)인 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.

#### 발명을 실시하기 위한 최량의 형태

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 사용되고 있는 비인더수지성분[성분(A)]에 함유되는 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]에 있어서, 다가알콜유래 원자단인, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단을 39.9 내지 65몰%, 화학식(3)으로 표시되는 다가알콜유래 원자단을 0.1 내지 20몰% 및 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단을 15 내지 60몰% 함유하고, 또한, 화학식(6)으로 표시되는 가교기가, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서 0.1 내지 20몰% 존재할 필요가 있다.

화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단의 비율이 39.9몰% 미만이면, 밀도가 낮아지고 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다. 또, 65몰%를 초과하면 밀도가 높아지고 분해성이 악화되므로, 이러한 비율은 생산성의 면에서 바람직하지 않다.

화학식(3)으로 표시되는 다가알콜유래 원자단의 비율이 0.1몰% 미만이면, 화학식(6)으로 표시되는 가교기에 의한 가교가 거의 일어나기 어려워, 고분자량 중합체성분이 적어져, 내오프셋성이나 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다. 20몰%를 초과하면, 폴리에스테르중축합 등에 의해 고분자화시킬 때, 급격한 결화 반응에 의해서 반응제어가 곤란하므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다.

화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단인, 15몰% 미만이면, 밀도가 높아져서, 분해성이 악화되므로, 이러한 비율은 생산성의 면에서 바람직하지 않다.

60몰%를 초과하면 밀도가 낮아져서, 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다.

화학식(6)으로 표시되는 가교기의 비율이 0.1몰% 미만이면, 목적으로 하는 가교반응이 일어나기 어려워, 고분자량 중합체 성분이 적어져서, 내오프셋성이나 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다. 또, 20몰%를 초과하면, 목적으로 하는 가교반응의 제어가 곤란해지므로, 이러한 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 비인더수지성분[성분(A)]에 함유되는 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분

(a-2)에 있어서, 다가알콜유래 원자단이, 해당 성분(a-2)의 분자내에 존재하는 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 40 내지 85몰%, 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 15 내지 60몰%일 필요가 있다. 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 40몰% 미만이면, 밀도가 낮아져서, 기계적 내구성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다. 또, 85몰%를 초과하면 밀도가 높아져서, 분해성이 악화되므로, 생산성의 면에서 바람직하지 않다.

화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단이 15몰% 미만이면 밀도가 높아져서, 분해성이 악화되므로; 이러한 비율은 생산성의 면에서 바람직하지 않다.

60몰%를 초과하면 밀도가 낮아져서, 기계적 내구성이 악화되므로; 이러한 비율은 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]에 있어서, 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]과 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]의 비율은, 성분(a-1)이 5 내지 80중량%, 성분(a-2)가 20 내지 95중량%일 필요가 있고, 성분(a-1)이 10 내지 70중량%, 성분(a-2)가 30 내지 90중량%인 것이 바람직하고, 성분(a-1)이 20 내지 60중량%, 성분(a-2)가 40 내지 80중량%인 것이 더욱 바람직하다.

성분(a-1)이 5중량% 미만이면 고분자량, 중합체 성분이 부족하여, 내오프셋성이 악화되므로, 이러한 비율은 바람직하지 않다. 성분(a-2)가 20중량% 미만이면, 저분자량 중합체 성분이 부족하여, 정착성이 악화되므로; 이러한 비율은 바람직하지 않고, 또 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 슬더(shoulder) 또는 피크가, 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현되기 어렵게 되므로 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]의 점탄성은, 온도를 가로축에, G' (저점탄성률)의 대수를 세로축에 이용해서 얻어진 곡선에 있어서, 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 슬더 또는 피크가, 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현될 필요가 있다.

이것에 의해, 바인더수지성분과 왁스, 착색제 등을 용융혼합할 때의 점도가, 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 슬더 또는 피크가 발현되지 않는 것보다도 높아져, 왁스나 착색제 등의 분산이 매우 양호해진다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]은, 분자량분포가 넓은 것, 즉, GPC(표준물질로서 폴리스티렌을 이용하는 겔투과크로마토그래피)로 평가한 때의 Mw/Mn(분자량분포)이, 6 내지 100일 필요가 있고, 바람직하게는, 12 내지 100일 필요가 있다. Mw/Mn이 6미만이면, 내오프셋성이 부족해지므로, 이러한 Mw/Mn은 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]은, GPC에 의해 평가한 때의 피크분자량은 1000 내지 8000일 필요가 있다. 피크분자량이 1000미만이면 내오프셋성이나 기계적 내구성이 악화되므로; 이러한 피크분자량은 바람직하지 않다. 또, 8000을 초과하면 정착성이나 온도범위 100 내지 180°C에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 슬더 또는 피크가, 온도범위 80 내지 200°C에 있어서 발현되지 않으므로, 이러한 피크분자량은 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]에 함유되는 테트라하이드로푸란(THF)불용분(25°C)의 수지성분(A)중, 0.1 내지 40중량%일 필요가 있다. 0.1중량% 미만에서는 내오프셋성이 악화되므로, 이러한 양은 바람직하지 않다. 또, 40중량%를 초과하면 정착성이 악화되므로; 이러한 양은 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]의 Tg(유리전이온도)는, 통상, 40 내지 70°C일 필요가 있다. Tg가 40°C 미만이면 토너가 블로킹이라 불리는 토너입자의 응집을 일으키므로, 이러한 Tg는 바람직하지 않다. 또, Tg가 70°C를 초과하면 정착성이 열등하므로, 이러한 Tg는 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]의 밀도는, 1.22 내지 1.27g/cm<sup>3</sup>이며, 보다 바람직한 형태에서는, 1.23 내지 1.27g/cm<sup>3</sup>이다.

1.22g/cm<sup>3</sup>미만의 밀도에서는, 기계적 내구성이 악화되고, 1.27g/cm<sup>3</sup>를 초과하면, 분해성이 악화되어 생산성의 면에서 바람직하지 않다.

본 발명에 이용되고 있는 바인더수지성분[성분(A)]의 아가는 0 내지 100KOHmg/g일 필요가 있고, 바람직하게는, 0 내지 70KOHmg/g이고, 보다 바람직하게는, 0 내지 50KOHmg/g이다. 100KOHmg/g를 초과하면 흡수성이 높아져, 고온고습하의 대전안정성이 악화되므로 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에 있어서, 아가는, 바인더수지조성물[성분(A)] 1g에 존재하는 아기를 에스테르화하는 데 필요한 산무수물을 중화하는 데 필요한 수산화합물의 mmol수를 나타낸다.

본 발명에 이용되는 원료의 1개의 리시마를(제합용)PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 또는 리시마를PBT(폴리부탈렌테레프탈레이트)는, 리시마를PET 혹은 PBT를 클레이크형태로 가공한 것으로, 중량평균분자량이 30,000 내지 90,000정도인 것이지만, 분자량분포, 조성, 제조방법, 사용할 때의 형태 등에 제한되는 것은 아니다. 또, 본 발명에 이용되는 PET 또는 PBT는 리시마를PET 혹은 PBT에 제한되는 것은 아니다.

본 발명에 있어서의, 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)]를 해중합 및/또는 중축합할 때에는, 필요에 따라서 일반적으로 알려져 있는 에스테르화촉매, 에스테르교환촉매 및 중축합촉매를 첨가해도 된다. 예를 들면, 디부틸주석옥사이드, 3산화안티몬, 아세트산주석, 아세트산이온, 아세트산마그네슘, 아세트산망간, 2산화게르마늄 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서 이용되고 있는 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)]는, 200 내지 270°C, 보다 바람직하게는, 220 내지 260°C에서 해중합 및/또는 중축합해서 제조하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 반응온도가 200°C보다도 낮은 경우, 해중합할 때의 방향족 폴리에스테르(예를 들면, PET 혹은 PBT)의 용해성이 악화되어 반응시간이 연장되고, 산성분(예를 들면, 테레프탈산)의 다가알콜에 대한 용해성도 악화되므로 바람직하지 않다.

일반적으로는, 반응온도가 270°C를 초과할 경우, 원료의 분해가 일어나므로 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서, 넓은 분자량분포를 지닌 폴리에스테르수지의 제조방법은, 먼저, 선형상 방향족 폴리에스테르와 가교용 방향족 폴리에스테르를 만들어서, 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 다가미소시아네이트로 우레탄화 반응을 행하는 방법에 대해서 설명하였으나, 반드시 이 방법에 한하지 않고, 다른 방법, 예를 들면, 가교용 방향족 폴리에스테르와 다가미소시아네이트의 반응을 선형상 방향족 폴리에스테르와의 혼합전에 행하는 방법, 글리시딜기에 의한 산알칼리폴리에스테르의 사슬신장반응이나 단순히 3작용성 모노머에 의한 고분자화 방법 등 어느 것을 이용해도 된다.

본 발명에 있어서의 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)]에 사용되는 산성분으로서, 화학식(1)로 표시되어 있는 테레프탈산을 항상 함유하고 있고, 그 밖에는, 종래 폴리에스테르수지를 제조할 때에 이용되고 있는 기타 산을 어느 것이라도 이용하는 것이 가능하다. 테레프탈산 이외에 바람직한 것으로서는, 예를 들면, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세바산, 아젤라산 등의 알킬디카르복시산류; 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산 등의 불포화디카르복시산류; 프탈산, 아소프탈산 등의 벤조디카르복시산류; 이들 디카르복시산류의 무수물 또는 저급알킬에스테르류 등을 들 수 있다.

또, 분자량을 조절할 목적으로 1가카르복시산 및 3가미상의 다가카르복시산을 이용하는 것도 가능하다. 1가카르복시산으로 바람직한 것으로서는, 옥탄산, 데칸산, 도데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 등의 지방족 1가카르복시산을 들 수 있고, 분기나 불포화기를 지니고 있어도 되고, 또, 이들 지방족 1가카르복시산은, 유리전이온도를 낮추는 성질이 있으므로, 유리전이온도를 조절하기 위해, 벤조산, 나프탈렌카르복시산 등의 방향족 1가카르복시산을 이용해도 된다. 3가미상의 다가카르복시산으로서는 트리멜리트산, 피로멜리트산 및 이들의 산무수물 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서의 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)] 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)]에 사용되는 알킬성분중, 화학식(2)로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머로서는, 예를 들면, PET중에 함유되어 있는 화학식(2')로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머인 에틸렌글리콜이나, PBT중에 함유되어 있는 1,4-부탄디올을 들 수 있다. 또, 기타 지방족 2가알콜로서는, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,9-부탄디올, 2,3-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,5-헵탄디올, 1,6-헵탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올 등을 들 수 있다.

화학식(3)으로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머로서는, 예를 들면, 트리메틸프로판트리아민(3)으로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머인 외에, 글리세린, 2-에틸프로판트리아민, 트리메틸올에란 등을 들 수 있다.

화학식(4)로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머로서는, 예를 들면, 화학식(4')로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머인 비스페놀 A의 각 말단에 1몰의 프로필렌옥사이드를 부가해서 얻어진 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드부가올이다. 화학식(4')로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머인 비스페놀 A의 한쪽의 말단에 1몰의 프로필렌옥사이드가, 다른 쪽의 말단에 2몰의 프로필렌옥사이드를 부가해서 얻어진 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드부가올을 들 수 있다. 기타 모노머로서는, 비스페놀 A의 양 말단에 다수몰의 클로필렌옥사이드를 부가해서 얻어진 프로필렌옥사이드부가올, 비스페놀 A의 양 말단에 다수몰의 에틸렌옥사이드를 부가해서 얻어진 에틸렌옥사이드부가올 등도 사용가능하다.

상기 알킬옥사이드부가올은, 해당 알킬렌옥사이드단위중의 탄소수가 2 내지 10이고, 부가수(화학식(4)에 표시한 n과 m의 합)가 2 내지 20의 정수일 필요가 있다.

이들 지방족 2가알콜, 지방족 3가알콜, 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드(2몰)부가올, 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드(3몰)부가올 등 이외에, 시클로헥산디메탄올이나 수첨비스페놀 A 등의 지방식 디올, 비스페놀 F 또는 비스페놀 S무도체, 예를 들면, 비스페놀에 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등을 부가한 비스페놀 F나 비스페놀 S의 알킬렌옥사이드부가올, 비스하이드록시에틸렌테레프탈산, 비스하이드록시프로필렌테레프탈산, 비스하이드록시부틸테레프탈산 등의 방향족 디올, 펜톨(펜타메리트리톨), 소르비톨, 소르비탄 등의 4가미상의 다가알콜 등 종래 폴리에스테르수지를 제조할 때에 이용되고 있는 다가알콜을 어느 것이라도 사용할 수 있다. 또, 분자량을 조절할 목적으로 1가 알콜을 이용하는 것도 가능하다.

1가알콜의 바람직한 것으로서는, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 미리스틸알콜, 팔미틸알콜, 스테아릴알콜, 올레일알콜 등의 지방족 1가알콜 등을 들 수 있고, 분기나 불포화기를 지니고 있어도 된다.

화학식(5)로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머로서는, 화학식(5')로 표시되는 원자단을 구성할 수 있는 모노머인 폴릴렌디아소시아네이트에, 예를 들면, 헥사메틸렌디아소시아네이트, 이소포론디아소시아네이트, 디페닐메탄디아소시아네이트, 크실릴렌디아소시아네이트, 테트라메틸렌디아소시아네이트 등을 들 수 있다. 또, 그 외에 3가미상의 다가미소시아네이트를 이용하는 것도 가능하다.

또한, 중축합시에 전체 알킬성분 혹은 전체 카르복시산성분을 기준으로 해서, 2 내지 20몰%의 양의 첨어도 1종의 긴사슬지방족 1가알콜 혹은 긴사슬 지방족 모노카르복시산을 존재시키는 것이 보다 바람직하다. 긴사슬지방족 1가알콜 혹은 긴사슬지방족 1가카르복시산의 사용량은, 전체 원료모노머를 기준으로 해서 2 내지 20몰%의 양이 바람직하고, 2몰%미만에서는, 열물예의 고착방지성이나 왁스분산의 효과는 적고, 20몰%를 초과하면 단일작용성 화합물끼리 중합을 저해하여, 고분자화되기 어려우므로, 이러한 양은 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서, 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)] 또는 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)]를 얻을 때의 해중합반응 및/또는 중축합반응은, 질소가스 등의 불활성 가스중에서의, 예를 들면, 무용제하 고온중축합, 용액중축합 등의 공지의 방법에 의해 행하는 것이 가능하다. 반응시, 산모노머와 알콜모노머의 사용비율은, 전자의 카르복실기에 대한 후자의 수산기의 몰비로 0.7 내지 1.4인 것이 일반적이다.

본 발명의 토너조성물을 함유하는 토너에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분A)과 착색제성분(B)외에, 필요에 따라서 해당 성분(A)이외의 공지의 다른 바인더수지, 하전제어제, 왁스, 자성체, 표면처리제 등

토너를 제조할 때에 통상 이용되는 재료를 함유하는 것이 가능하다.

상기 바인더수지(성분(A))와 함께 이용될 때의 다른 수지로서는, 종래 토너의 바인더수지로서 공지된 것이면 어느 것이라도 되고, 예를 들면, 폴리스티렌, 폴- $\alpha$ - $\beta$ -클로스티렌, 폴리비닐톨루엔 등의 스티렌 및 그 치환체의 단중합체; 스티렌- $p$ -클로로스티렌공중합체, 스티렌-비닐톨루엔공중합체, 스티렌-비닐나프탈렌공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르공중합체, 스티렌-메타크릴산에스테르공중합체, 스티렌- $\alpha$ -클로로메타크릴산에스테르공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴공중합체, 스티렌-비닐메틸에테르공중합체, 스티렌-비닐에틸에테르공중합체, 스티렌-비닐메틸케톤공중합체, 스티렌-부타디엔공중합체, 스티렌-이소프렌공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-인덴공중합체 등의 스티렌계 공중합체; 폴리염화비닐, 페놀수지, 천연변성 페놀수지, 천연수지변성 말레인수지, 아크릴수지, 메타크릴수지, 폴리메세탄비닐, 실리콘수지, 상기 수지 이외의 폴리메세탄수지, 폴리우레탄수지, 폴리아미드수지, 푸란수지, 에폭시수지, 크실렌수지, 폴리비닐부티랄, 테르펜수지, 쿠마린인덴수지, 적유계 수지, 가교된 스티렌계 공중합체 등의 수지를 들 수 있다. 단, 상기 수지의 양은, 본 발명의 상기 토너조성물의 성능을 발휘시키는 범위내에서의 사용량이면 된다.

본 발명의 토너조성물을 제조할 때의 하전제어제로서는, 공지의 하전제어제를 단독으로 또는 경용해서 사용하는 것이 가능하다. 하전제어제는, 토너를 소망하는 하전량으로 하는 데 필요한 양이면 되고, 예를 들면, 바인더수지 100중량부에 대해서 0.05 내지 10중량부 정도로 하는 것이 바람직하다. 양하전제어제로서는, 예를 들면, 니트로신계 염료, 제 4급 양모염계 화합물, 트리페닐메탄계 화합물, 이마디플계 화합물, 폴리아민수지 등을 들 수 있다. 또, 음하전제어제로서는, 금속(예를 들면, Cr, Co, Si 또는 Fe) 함유 아조계 염료, 살리실산 금속화합물, 알킬살리실산 금속화합물, 할릭소아렌화합물 등을 들 수 있다.

본 발명의 토너조성물을 제조할 때에는, 착색제(성분(B))로서 종래 토너의 제조에 있어서 이용되는 것이 알려진 착색제는 어느 것이라도 사용가능하며, 이들 착색제의 예로서는, 지방족 금속염, 각종 카본블랙, 프탈로시아닌계 염료, 로다민계 염료, 퀴나크리논계 염료, 트리알릴메탄계 염료, 안트라퀴논계 염료, 아조계 염료, 디아조계 염료 등의 염료나 안료를 들 수 있다. 착색제는, 단독으로 혹은 2종 이상을 동시에 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 토너조성물을 제조할 때에 이용하는 것이 가능한 자성체로서는, 종래 자성토너의 제조에 있어서 사용되고 있는 강자성의 원소를 포함한 합금, 화합물 등 어느 것이라도 된다. 이들 자성체의 예로서는, 마그네타이트, 마그헤마이트, 페라이트 등의 철산화물 또는 2가 금속과 산화철과의 화합물, 철, 코발트, 니켈 과 같은 금속, 이들 금속의 알루미늄, 코발트, 구리, 납, 마그네슘, 주석, 아연, 안티몬, 베릴, 비스무스, 카드뮴, 칼슘, 망간, 셀렌, 티탄, 텅스텐, 베나듐과 같은 금속의 합금, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 자성체는, 평균입자직경이 0.1 내지 2 $\mu$ m, 또한, 0.1 내지 0.5 $\mu$ m 정도인 것이 바람직하다. 또, 자성체의 토너중의 함유량은, 바인더수지 100중량부에 대해서, 통상 약 20 내지 200중량부, 바람직하게는, 4 내지 150중량부이다.

또, 토너의 포화자화로서는, 15 내지 35emu/g(측정자장: 1칼로에르스테드)이 바람직하다.

본 발명의 토너조성물을 제조할 때에 이용가능한 왁스로서는, 예를 들면, 저분자량폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 미세결정성 왁스, 카르나우바왁스, 사플락스, 파라핀왁스 등의 왁스형태 물질을 들 수 있고, 이들 물질은 통상 바인더수지 100중량부에 대해서 0.5 내지 20중량부 정도의 양으로 토너중에 첨가한다.

본 발명의 토너조성물을 제조할 때에, 표면처리제를 첨가해도 된다. 토너에 대해서 표면처리제를 첨가하는 것은, 토너와 캐리어간, 혹은 토너호강간에 해당 표면처리제가 존재하는 것으로 되며, 현상제의 분말유동성이 향상되고, 또, 현상제의 수명을 향상시키는 것이 가능하다. 구체적인 예로서는, 클로리달 실리카, 알루미나, 산화티탄, 폴리테트라플로로에틸렌, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌코미덱사, 실리콘 등의 미분말을 들 수 있고, 상품명으로서는, 예로 로실(AEROSIL) 130, 200, 200V, 200CF, 200FAD, 300, 300CF, 380, R972, R972V, R972CF, R974, R976, RX200, R200, R202, R805, R812, R812S, TT600, MOX80, MOX170, COK84, 산화티탄 T805, 산화티탄 P25(O) 등은 닛본에어로실사 제품 및 테구사제팬사 제품임); CAB-O-SIL L90, LM130, LM150, M5, PT6, MS55, H5, HS5, LM1500, H70, MS750, TS720, TS610, TS530(이들은, CABOT사 제품임) 등이며, 특히 해당 표면처리제의 표면적으로서는, BET법에 의한 질소흡착에 의해서 비표면적이 90m<sup>2</sup>/g 이상, 특히 50 내지 400m<sup>2</sup>/g이 바람직하다. 이러한 해당 표면처리제의 첨가량은, 바인더수지 100중량부에 대해서 0.1 내지 20중량부로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 토너조성물을 제조하는 방법으로서, 본 발명의 토너조성물, 및 필요하다면 그 밖의 첨가제를 분체혼합기에 의해 충분히 혼합한 후, 혼련기(예를 들면, 카말롤, 니더, 2축압출기 등)를 이용해서 장치 설정온도 100℃ 내지 200℃에서, 바람직하게는, 120 내지 180℃, 보다 바람직하게는, 130 내지 170℃에서 용융 혼련해서 각 구성성분을 충분히 혼합한다. 이 용융혼련물을 냉각후, 분쇄, 분급하고, 통상, 입자 직경 5 내지 20 $\mu$ m의 범위의 입자를 모아, 분체혼합기에 의해 표면처리제를 코팅해서 토너를 얻는다.

본 발명의 토너조성물을 이용함으로써 얻어지는 토너는, 각종 현상프로세스, 예를 들면, 캐스캐이드현상법, 자기브러쉬법, 파우더 클라우딩법, 터치다운현상법, 캐리어로서는 분쇄법에 의해서 제조된 자성 토너를 이용하는 소위 마이크로토닝현상법, 자성토너입자끼리의 마찰대전에 의해서 필요한 토너전하를 얻는 소위 바이폴라 마그네틱토너현상법 등을 이용하는 것이 가능하다. 이들에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 토너조성물을 이용함으로써 얻어지는 토너는, 각종 정착방법, 예를 들면, 소위 오일프리 혹은 오일도포이트법, 플레지정착법, 오분장착법, 압력정착법 등에 이용하는 것이 가능하다.

또, 본 발명의 토너조성물을 이용함으로써 얻어지는 토너는, 각종 클리닝방법, 예를 들면, 소위 퍼브러쉬(tur brush)법, 블레이드법 등을 이용하는 것이 가능하다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2의 토너조성물과 비교예 3의 토너조성물의 저장탄성률과 온도와의 관계를

표시한 그래프.

### 실시예

이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명이 이들 실시예에 기재된 것으로 한정되는 것은 아니다. 각 표정의 수치물성 분석법 및 토너특성평가법은 이하와 같다.

비인더수지성분(성분(A))의 유리전이온도( $T_g$ )는, 시차주사형 열량측정법(DSC)에 따라, DSC-20(세이코전자공업사 제품)에 의해서 측정하였다. 시료 10mg을 20℃에서 100℃까지 10℃/분으로 승온하고, 얻어진 커브의 베이스라인과 용융피크의 경사선과의 교점으로부터  $T_g$ 를 구한다. 이 승온측정전에, 일단 수지를 200℃정도까지 승온하고, 5분간 유지한 후, 즉시 상온(25℃)까지 강온하는 조작을 행하여, 수지에 주어진 열이력을 지니게 하는 것이 바람직하다.

비인더수지성분(성분(A))의 산가는, 해당 성분 1g을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨의 mg수를 말하며, 또, 비인더수지성분(성분(A))의 아기는, 해당 성분 1g중의 아기를 에스테르화하는 데 필요한 산무수물을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨의 mg수를 말한다.

산가의 측정방법은, 예를 들면, JIS(일본공업규격)에 의거한 중화적정에 의 행하나, 수지의 용해성이 우수한 용제를 사용하여 것이 필요할 수 있다. 또한, 코실렌/디메틸포름아이드 -1/1(중량부)의 혼합용제가 특히 바람직하다. 적정의 종점판단은, 지시약에 의한 방법이라도 되고, 전위차적정에 의한 방법이라도 된다.

아기의 측정방법은, 예를 들면, JIS에 의거한 산무수물에 의한 염적정에 의해 행하나, 특히 산무수물에 무수포탈산, 촉매에 이미다졸을 사용하는 방법이 바람직하고, 이들 산무수물과 촉매를 용해시키는 용제에는 피리딘을 사용해서 반응시약으로서 사용한다. 반응시약과 수지를 반응시킨 후에 이들을 회색하는 용제에, 피리딘 혹은 테트라하이드로푸란(THF) 등, 수지의 용해성이 우수한 용제를 사용할 필요성은 말할 것도 없다.

비인더수지성분(성분(A))의 분자량 및 분자량분포는 겔투과크로마토그래피(GPC)를 이용해서 구하였다.

GPC측정조건은 이하와 같다.

측정장치: SHODEX GPC SYSTEM-21

검출기: 시차굴절률검출기, SHODEX RI-71S

용매: 테트라하이드로푸란

컬럼: SHODEX KF-8+KF-807L×3+KF8000

컬럼온도: 40℃

유속: 1.0mL/분

시료: 0.2중량%테트라하이드로푸란용액

얻어진 GPC데이터에 있어서, 상대강도가 가장 큰 분자량을 피크분자량으로 하고, 측정데이터로부터 중량평균분자량( $M_w$ )과 수평균분자량( $M_n$ )을 구한다.

또, 측정의 신뢰성은, 상기 측정조건에서 NBC폴리스티렌시료( $M_w=288,000$ ,  $M_n=137,000$ ,  $M_w/M_n=2.11$ )에 대해 GPC를 행한 경우  $M_w/M_n=2.11\pm0.10$ 를 얻음으로써 확인할 수 있다.

비인더수지성분(성분(A))의 THF불용분은 다음의 측정법에 의해서 구하였다. 수지 성분을 5중량%함유하는 테트라하이드로푸란용액을 작성하고, 충분히 교반해서 수지가용분을 25℃에서 용매에 완전히 용해시킨 후, 정지한다.

불용분과 상청액이 완전히 분리하고 있는 것을 확인한 후, 상청액을 분석해서 가용분을 산출함으로써 불용분을 구하였다.

비인더수지성분(성분(A))의 밀도측정은, JIS K 5268의 방법 A에 따라 행하였다.

수지성분은, 상온습습(온도=22℃, 상대습도=65%)에서 48시간이상 습도제어하고, 얻어진 재료를 120℃에서 기포가 발생하지 않도록 가압해서, 두께 3mm의 시트를 작성하고, 0.1g정도로 시험편을 잘라, 이 시험편에 대해 측정을 행하였다.

비인더수지성분(성분(A)) 및 토너의 점탄성 측정에는 레오로직사 제품의 스트레소텍 레오미터를 사용하였다. 페리틸플레이트를 사용해서, 갭=1mm, 각주파수=1Hz, 응력왜곡=1%의 조건하에, 50℃에서 200℃까지 2℃/분으로 승온측정을 행하였다. 이 측정결과로부터, 온도를 가로축에,  $G'$ (저장탄성률)의 대수를 세로축에 플롯해서 얻어진 곡선에 있어서, 온도범위 100 내지 180℃에 있어서 미분곡선의 최대치를 지닌 온도 또는 피크가, 온도범위 80 내지 200℃에 있어서 발현을 확인할 수 있는 경우를 ○, 발현을 확인할 수 없는 경우를 ×라 하였다.

토너의 분쇄성평가는 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 0.60에서 1.00mm의 균일한 입자직경을 지닌 조(粗)분쇄토너시료를 일정 조건하에 제트분쇄하고, 얻어진 재료의 체적평균입자직경을 측정하고, 이하의 기준에 따라서 적경의 등급을 매겼다. 또, 체적평균입자직경은 플타르카운터에 의해서 구하였다.

○ 11 $\mu$ m >체적평균입자직경  $\geq$  7 $\mu$ m

△ 7 $\mu$ m >체적평균입자직경  $\geq$  5 $\mu$ m

13 $\mu$ m  $\geq$  체적평균입자직경  $\leq$  11 $\mu$ m

× 5 $\mu$ m  $>$  체적평균입자직경

체적평균입자직경  $>$  13 $\mu$ m

토너의 정착성의 평가방법은 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 시판의 전자사진복사기를 개량한 복사기로 미정착화상을 작성한 후, 이 미정착화상을 시판의 복사기의 정착부를 개조한 열롤러정착장치를 이용하여 정착하였다. 열롤러의 정착속도는 210mm/초로 하고, 열롤러의 온도를 5℃씩 변화시켜서 토너의 정착을 행하였다. 얻어진 정착화상을 투보연필사 제품의 특수고무(모래고무)에 의해, 0.5kg의 하중을 걸어, 10회 마찰시키고, 이 마찰시험전후의 화상농도를 백베스식 반사농도계에 의해 측정하였다. 각 온도에서의 화상농도의 변화율이 70%이상으로 된 최저의 정착온도를 취해서 최저정착온도로 하였다. 또, 여기서 사용된 열롤러정착장치는 실리콘오일공급장치를 지니지 않은 것이다. 또, 환경조건은 상온상습(온도=22℃, 상대습도=55%)으로 하였다.

○ 최저정착온도  $\leq$  150℃

△ 190℃  $\geq$  최저정착온도  $>$  150℃

× 최저정착온도  $>$  190℃

토너의 내오프셋성 평가방법은, 상기 최저정착온도의 측정에 준하였으나, 상기 복사기로 미정착화상을 작성한 후, 토너상을 전자해서 상술한 열롤러정착장치에 의해 정착처리를 행하고, 이어서, 백지의 복사지를 마친가지의 조건하에서 해당 열롤러정착장치에 보내서 복사지상에 토너오염이 생긴지 여부를 육안으로 관찰하는 조작을, 상기 열롤러정착장치의 열롤러설정온도를 순차 상승시킨 상태에서 반복해서, 토너에 의한 오염이 생긴 최저의 설정온도를 취해서 오프셋발생온도로 하였다.

또, 환경조건은 상온상습(온도=22℃, 상대습도=55%)로 하였다.

○ 오프셋발생온도  $\geq$  240℃

△ 240℃  $>$  오프셋발생온도  $\geq$  220℃

× 220℃  $>$  오프셋발생온도

토너의 내블로킹성 평가방법은, 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 온도=50℃, 상대습도=60%의 환경조건하에서 48시간 방치후, 얻어진 토너 58을 150메쉬의 체에 놓고, 호소카와분체공학연구소 제품인 파우더테스터의 가변저항기의 눈금을 3으로 해서, 1분간 진동을 가하고, 진동후의 150메쉬의 체상에 남은 중량을 측정하여, 잔존중량비를 구하였다.

○ 20%  $>$  잔존중량비

△ 35%  $\geq$  잔존중량비  $\geq$  20%

× 잔존중량비  $>$  35%

토너의 기계적 내구성의 평가방법은 다음과 같이 해서 행하였다. 즉, 라보러터리 분쇄기(아이카(IKA)사 제품)에 0.600에서부터 1.00mm의 균일한 입자직경을 지닌 조분쇄토너 시료(10g)를 투입하여, 90초간 교반하고, 입자직경이 106 $\mu$ m이하인 그 미세 분쇄토너의 비율로부터 토너의 기계적 내구성을 판단하였다. 이 이하에 그 평가기준을 표시한다.

○ 20중량%이하

△ 20중량%초과 30중량%이하

× 30중량%초과

토너의 왁스분산성 평가방법은, 시험토너시료의 투과형 전자현미경에 의한 관찰을 행하여, 토너시료중에 분산된 왁스의 입자직경으로부터 판단하였다. 이하에 그 평가기준을 표시한다.

○ 2 $\mu$ m  $\geq$  분산된 왁스의 입자직경

△ 5 $\mu$ m  $\geq$  분산된 왁스의 입자직경  $>$  2 $\mu$ m

× 분산된 왁스의 입자직경  $>$  5 $\mu$ m

토너의 현상내구성 평가방법은, 시판의 전자현미경복사기에 해당 토너를 충전하고, 각각 연속복사를 행하여 화질의 악화, 즉, 배경의 오염이 발생하기 시작한 때수를 육안으로 판단하였다. 이하에 그 평가기준을 표시한다.

○ 화질악화개시매수  $\geq$  100,000매

△ 100,000매  $>$  화질악화개시매수  $\geq$  10,000매

× 10,000매  $>$  화질악화개시매수

가교형 방향족 폴리에스테르(a-1)의 화학식(6)으로 가교되기 전의 수지 및 선형상 방향족 폴리에스테르수지(a-2)의 제조는 이하의 방법으로 행하였다. 수지 A-1의 제조에 대해서 구체적으로 예시한다. A-2로부터 A-6 및 B-1로부터 B-6은, 수지유닛 및 모노머조성, 반응온도, 수지분적결과를, A-1과 아울러서 표 1(표제: 가교형 방향족 폴리에스테르(a-1)의 화학식(6)으로 가교되기 전의 수지의 제조예) 및 표 2(표제: 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분(a-2)의 제조예)에 표시한다.

5.4의 4입구 플라스크에 환류냉각기, 수분리장치, 질소가스도입관, 온도계 및 교반장치를 부착하고, 플레



이크형상의 리사미클PET(중량평균분자량: 75,000) 53.0몰%(이 몰%는 PET중의 에틸렌글리콜유닛에 의거한 것임), 약토콜 KB300(미쯔비타케미칼사 제품) 23.0몰%, 트리에틸렌글리콜 20.0몰%, 트리에틸올프로판 4.1몰%, 테레프탈산 32.0몰%를 주입하고, 디부틸주석옥사이드를 전체 주입모노머의 합계중량 100중량부에 대해서 0.3중량부 투입하고, 플라스크내에 질소를 도입하면서 240℃에서 해중합 및/또는 탈수중축합을 행하였다. 반응생성물의 산가가 소정치에 달한 바, 플라스크로부터 꺼내어, 냉각, 분쇄하여 수지 A-1을 얻었다. 얻어진 수지의 Tg는 32.0℃, 산가는 1KOHmg/g, 아카는 48KOHmg/g, 밀도는 1.24g/cm<sup>3</sup>였다.

[표 1]

수지	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
PET(몰%)	53.0	-	-	-	26.5	59.6
PBT(몰%)	-	-	-	53.0	26.5	-
KB300(몰%)	23.0	27.7	77.4	23.0	23.0	25.5
디에틸렌글리콜(몰%)	-	64.4	10.9	-	-	-
트리에틸렌글리콜(몰%)	20.0	-	-	20.0	20.0	4.3
트리에틸올프로판(몰%)	4.0	7.9	11.7	4.0	4.0	10.6
테레프탈산(몰%)	32.0	-	-	32.0	32.0	29.3
이소프탈산(몰%)	-	64.2	85.7	-	-	-
벤조산(몰%)	-	-	20.1	-	-	19.5
반응온도(℃)	240	240	240	240	240	240
Tg(℃)	32.0	25.6	51.2	27.7	29.8	45.4
산가(KOHmg/g)	1	1	2	1	1	2
아카(KOHmg/g)	48	52	20	48	48	18
밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.22	1.22	1.24	1.24	1.22

[표 2]

수지	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
PET(몰%)	70.0	70.0	-	-	35.0	30.0
PBT(몰%)	-	-	-	70.0	35.0	70.0
KB300(몰%)	30.0	30.0	100.0	30.0	30.0	70.0
테레프탈산(몰%)	26.0	35.0	-	26.0	26.0	68.0
이소프탈산(몰%)	-	-	102.3	-	-	70.0
벤조산(몰%)	18.0	5.0	18.7	18.0	18.0	19.5
반응온도(℃)	240	250	240	240	240	250
Tg(℃)	55.0	68.0	56.1	51.4	53.1	59.7
산가(KOHmg/g)	20	30	25	20	20	22
아카(KOHmg/g)	3	3	2	3	3	3
밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.24	1.22	1.24	1.24	1.22

이하에 본 발명의 실시형태에 대해서 실시예 1을 대표예로 해서 구체적으로 설명한다. 수지 2 내지 11에 있어서, 즉 실시예 2 내지 5 및 비교예 1 내지 6에 대해서도 실시예 1과 마찬가지로 조작을 행하여 수지 및 토너를 얻어 평가를 행하였다. 미들에 대해서, 수지 a-1과 수지 a-2의 배합비나, 톨릴렌다이소시아네이트첨가비, 수지분석결과, 토너특성평가를 실시예 1과 함께 하기 표 3 및 표 4에 표시한다. 단, 수지 10에 대해서는 수지 a-2를 함유하지 않으므로 톨릴렌다이소시아네이트는 첨가하지 않고, 수지 11은 수지 a-1을 함유하지 않았다.

#### 수지 1의 제조

수지 A-1: 40중량부, 수지 B-1: 60중량부 및 톨릴렌다이소시아네이트 6.2몰%(수지 A-1의 다가알콜유래원자단의 합계몰수에 의거)를 2축압출기로 용융반응해서 수지 1을 얻었다. 얻어진 수지의 Tg는 58.0℃이고, 6PC의 Mw/Mn은 29.1, 피크분자량은 5,000이었다. 또, THF불용분은 10중량%, 밀도는 1.24g/cm<sup>3</sup>였다. 또, 수지의 점탄성을 레오메터로 측정하여, 6 (저장탄성률)와 온도의 관계를 그래프화 해서 온도범위 100 내지 180℃에 있어서 미분곡선, 즉, ΔG'의 최대치를 지닌 슬더 또는 피크가 온도범위 80 내지 200℃에 있어서 발현되고 있는 것을 확인하였다.

#### 실시예 1

수지 1을 100중량부에 대해서 카본블랙(MA-100, 미쯔비타카쿠사 제품) 1.6중량부 및 폴리프로필렌왁스(메스콜 660P, 산요카카쿠사 제품) 9중량부를 헨셀믹서에 의해 분산혼합한 후, 2축압출기(PCM-30, 미케가미사 제품)를 사용해서 150℃에서 용융혼합해서 덩어리형상의 토너조성물을 얻었다. 이 토너조성물시료의 투과형 전자현미경사진으로부터, 왁스분산성을 확인하였다. 용융혼합후의 수지를 해머밀로 조분쇄하였다. 얻어진 조분쇄토너편에 의해서 기계적 내구성을 확인하였다. 조분쇄한 수지를 제트분쇄기(IDS 2, 닛폰유미텍사 제품)로 미분쇄하고, 미에서 기류분급해서 평균입자직경 10 $\mu$ m(5 $\mu$ m이하: 9중량%, 20 $\mu$ m이상: 2중량%)의 토너미분말을 얻었다. 토너의 분쇄성은, 제트분쇄기에의 조분쇄분말의 공급속도를 일정

하게 한 조건에서의 분쇄율의 체적평균입자직경을 측정해서 판단하였다. 이 토너미분말과 소수성 실리콘(에어로실 R972, 닛본 에어로실사 제품) 0.1%를 분체플렌더로 혼합하여 토너입자를 얻었다. 이 토너입자를 이용해서, 점탄성 측정, 내블로킹성, 정착성, 내오프셋성 및 현상내구성을 조사하였다.

[표 3]

각 바인더수지의 물성치

		실시예					비교예					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
수지		수지1	수지2	수지3	수지7	수지8	수지4	수지5	수지6	수지9	수지10	수지11
수지 a-1	종류	A-1	A-1	A-1	A-4	A-5	A-1	A-2	A-3	A-1	-	A-6
	(중량%)	40	40	40	40	40	40	40	70	40	-	100
수지 a-2	종류	B-1	B-1	B-1	B-4	B-5	-	-	-	-	B-1	-
	(중량%)	60	30	12	60	60	-	-	-	-	100	-
	종류	-	B-2	B-2	-	-	B-2	B-3	B-3	B-6	-	-
	(중량%)	-	30	48	-	-	60	60	30	60	-	-
통틀린 디아조시 아미트 (몰%)		8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	9.6	4.0	8.2	-	2.6
Tg(°C)		58.0	63.0	64.9	57.1	57.6	67.1	55.0	61.0	58.7	55.0	58.2
GPC	Mw/Mn	29.1	21.4	20.9	18.3	23.5	17.8	9.1	17.6	27.9	3.0	12.0
	피크	5000	7000	8000	6000	5500	9000	5000	10000	5000	5000	10000
THF불용분 (중량%)		10	7	5	9	9	4	8	1	10	0	2
밀도(g/cm <sup>3</sup> )		1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.22	1.22	1.22	1.24	1.24
ΔG에 있어서의 최대치의 유무		○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	×

[표 4]

각 바인더수지를 이용해서 제작한 토너의 성능

		실시예					비교예					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
수지		수지1	수지2	수지3	수지7	수지8	수지4	수지5	수지6	수지9	수지10	수지11
ΔG에 있어서의 최대치의 유무		○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	×
분쇄성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
점착성		○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△
내오프셋성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
내블로킹성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
기계적 내구성		○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	○
왁스분산성		○	○	○	○	○	×	×	×	△	○	△
현상내구성		○	○	○	○	○	×	×	×	△	×	△

본 발명의 범위내인 실시예 1 내지 5는, 분쇄성, 내오프셋성 및 내블로킹성을 유지하면서도, 정착성, 기계적 내구성, 왁스분산성 및 현상내구성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

비교예 1은 피크분자량이 크고, 즉, 선형상 방향족 폴리에스테르의 피크분자량이 크므로, ΔG에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 없었다. 따라서, 왁스분산성이 열등하고, 정착성 및 현상내구성이 약화되어 버렸다.

비교예 2 및 3은, 화학식(2)에 유래하는 다가알킬유래원자단을 지니고 있지 않으므로, ΔG에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 없고, 또 밀도도 낮게 되어 있다. 따라서, 왁스분산성이나 기계적 내구성이 열등하고, 정착성 및 현상내구성이 약화되어 버렸다.



비교예 4는 화학식(2)에 유래하는 다가알콜유래원자단의 비율이 본 발명의 범위밖이므로, Δ6'에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 없고, 또 밀도도 낮게 되어 있다. 따라서, 왁스분산성이나 기계적 내구성이 열등하고, 정착성 및 현상내구성이 악화되어 버렸다.

비교예 5는, Δ6'에 있어서의 최대치가 명료하게 확인되어 있고, 왁스분산성은 양호하여, 밀도도 높게 되어 있다. 그러나, Mw/Mn이 적으므로, 내오프셋성이나 기계적 내구성이 대폭 악화되어 버렸으므로, 응집력부족에 의해 정착성도 악화되어 버렸다. 동시에, 현상내구성도 악화되어 버렸다.

비교예 6은, 선형상 방향족 폴리에스테스를 지니고 있지 않고, 또, 피크분자량도 크므로, Δ6'에 있어서의 최대치가 명료하게 확인될 수 없었다. 따라서, 왁스분산성이 열등하고, 정착성 및 현상내구성이 악화되어 버렸다.

#### 산업상이용가능성

이상, 본 발명에 의하면, 종래의 기술에 의해서는 얻을 수 없었던 하기 특성:

- (1) 우수한 내발로킹성,
- (2) 우수한 내오프셋성,
- (3) 우수한 분쇄성,
- (4) 우수한 기계적 내구성,
- (5) 우수한 왁스분산성 및
- (6) 현상후의 정착성과 현상내구성간의 우수한 밸런스를 모두 지니는 우수한 전자사진용 토너조성물을 제공하는 것이 가능하다.

#### (5) 청구의 범위

##### 청구항 1

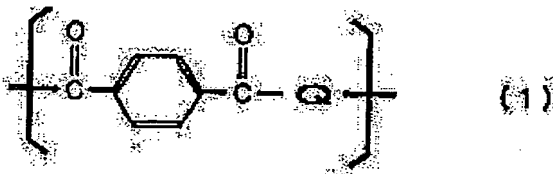
바인더수지성분[성분(A)]과 착색제성분[성분(B)]을 함유해서 이루어진 토너조성물에 있어서,

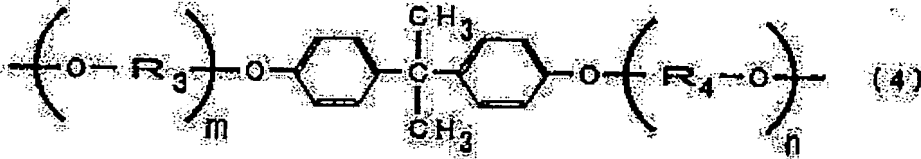
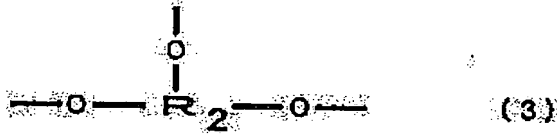
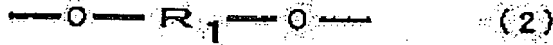
상기 바인더수지성분[성분(A)]은, 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]과, 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]을 함유해서 이루어지고,

상기 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]은, 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)중의 다가알콜유래 원자단 4가, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계를 수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 39.9 내지 65몰%, 하기 화학식(3)으로 표시되는 다가알콜유래 원자단 0.1 내지 20몰% 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 15 내지 60몰%로 이루어지고, 상기 성분(a-1)중에 존재하는 하기 화학식(5)으로 표시되는 가교기가, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계를 수를 기준으로 해서 0.1 내지 20몰%이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(6)으로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있는 가교방향족 폴리에스테르수지이며,

상기 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 4가, 해당 성분(a-2)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계를 수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 40 내지 85몰% 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 15 내지 60몰%인 선형상 방향족 폴리에스테르수지이며,

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가, 양 성분의 총중량을 기준으로 해서, 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%인, 것을 특징으로 하는 토너조성물.





[식중, 화학식(1)에 있어서, Q는 다가알콜유래 원자단이며;

화학식(2)에 있어서, R<sub>1</sub>은 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(3)에 있어서, R<sub>2</sub>는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고;

화학식(4)에 있어서, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(4)에 있어서, m 및 n은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고;

화학식(6)에 있어서, R<sub>6</sub>은 지방족이며도 되고 혹은 방향족이며도 되며, C 및 H 이외의 원자로서 N, O 및 S를 포함해도 되는 탄소원자수 1 내지 20의 원자단임].

## 경구항 2

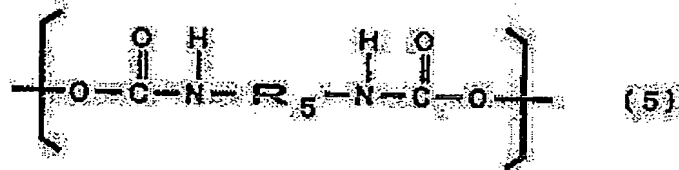
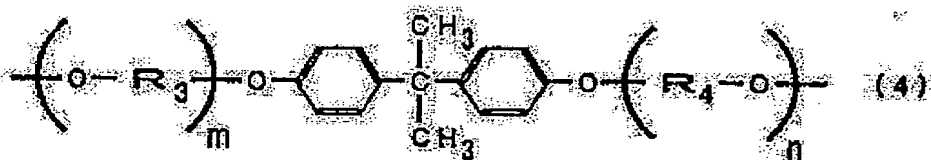
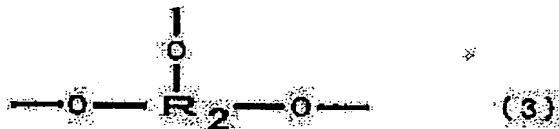
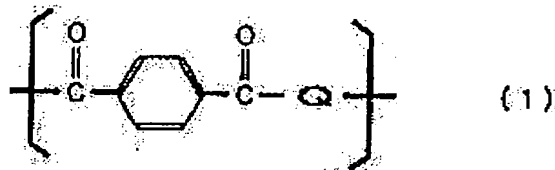
바인더수지성분[성분(A)]과 적색제성분[성분(B)]을 함유해서 이루어진 토너조성물에 있어서;

상기 바인더수지성분[성분(A)]은, 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]과, 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]을 함유해서 이루어지고;

상기 가교방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-1)]은, 하기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)중의 다가알콜유래 원자단 Q가, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 39.9 내지 65몰%, 하기 화학식(3)으로 표시되는 다가알콜유래 원자단 0.1 내지 20몰% 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 15 내지 60몰%로 이루어지고, 상기 성분(a-1)중에 존재하는 하기 화학식(5)로 표시되는 가교기가, 해당 성분(a-1)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서 0.1 내지 20몰%이며, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위가 상기 화학식(5)로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있는 가교방향족 폴리에스테르수지이며;

상기 선형상 방향족 폴리에스테르수지성분[성분(a-2)]은, 상기 화학식(1)로 표시되는 반복단위를 지니고, 해당 화학식(1)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 Q가, 해당 성분(a-2)의 분자중에 존재하는 모든 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 하기 화학식(2)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 40 내지 85몰% 및 하기 화학식(4)로 표시되는 다가알콜유래 원자단 15 내지 60몰%인 선형상 방향족 폴리에스테르수지이며;

상기 성분(a-1)과 성분(a-2)의 조성비가, 양 성분의 총중량을 기준으로 해서, 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성물;



[각종, 화학식(1)에 있어서, Q는 다자알킬유래 원자단이고;

화학식(2)에 있어서, R<sub>1</sub>은 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(3)에 있어서, R<sub>2</sub>은 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고;

화학식(4)에 있어서, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(4)에 있어서, m 및 n은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의 정수이고;

화학식(5)에 있어서, R<sub>5</sub>는 지방족이어도 되고 혹은 방향족이어도 되며, 페닐기를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20의 원자단임].

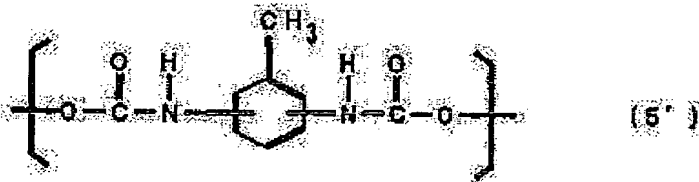
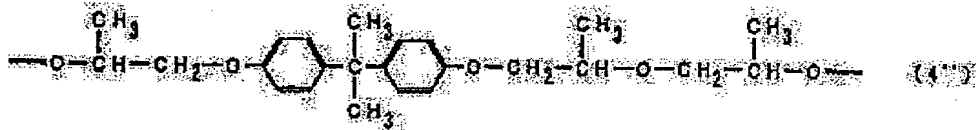
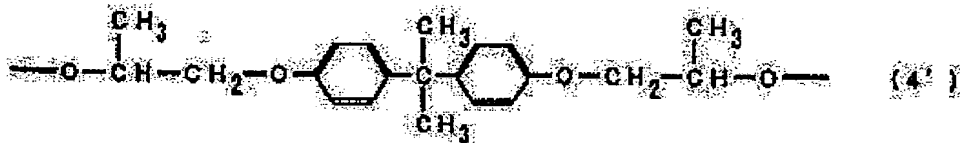
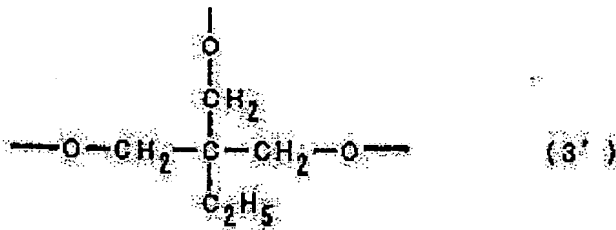
### 청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 바인더수지성분(성분(A))의 점탄성미, 온도로서 가로축을, B (저점탄성률)의 대수로서 세로축을 이용해서 얻어진 곡선에 있어서, 온도범위 100 내지 180℃에 있어서의 미분곡선의 최댓치를 지닌 슬더 또는 피크가, 온도범위 80 내지 200℃에 있어서 발현되는 것인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

### 청구항 4.

제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 화학식(2)가 하기 화학식(2')이고, 상기 화학식(3)이 하기 화학식(3')이고, 상기 화학식(4)가 하기 화학식(4') 및/또는 하기 화학식(4'')이며, 상기 화학식(5)가 하기 화학식(5')

식(5')인 것을 특징으로 하는 토너조성물:



청구항 5

제 1항 내지 제 4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 테트라하이드로푸란(THF)가 용부분에 대해서, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 경우, 분자량분포(Mw/Mn)가 6 내지 100인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 테트라하이드로푸란(THF)가 용부분에 대해서, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 경우, 파크분자량이 1,000 내지 8,000인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 테트라하이드로푸란(THF)가 용부분이, 바인더수지성분[성분(A)]중 0.1 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 유리전이온도(Tg)가 40 내지 70℃인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 밀도가 1.22 내지 1.27g/cm<sup>3</sup>인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더수지성분[성분(A)]의 DH가가 0 내지 100KOHmg/g 인 것을 특징으로 하는 토너조성물.

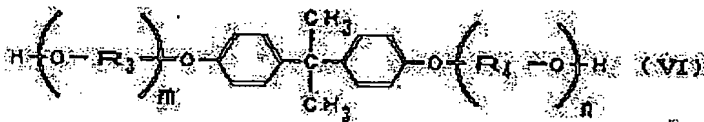
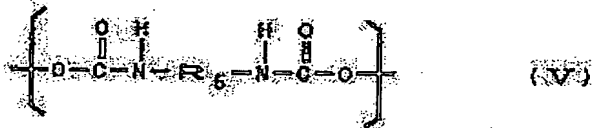
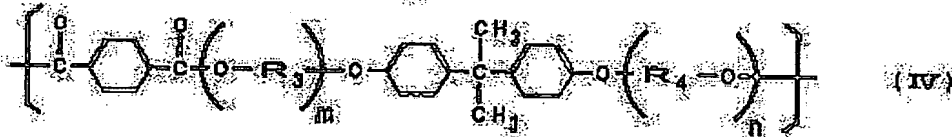
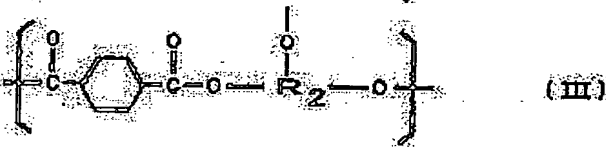
청구항 11

하기 화학식(II)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 하기 화학식(IV)로 표시되는 2가알콜과 하기 화학식(VI)로 표시되는 3가알콜을 함유해서 이루어진 다가알콜로 해중합(depolymerizing)한 후에 또는 이 해중합과 동시에, 하기 화학식(VIII)로 표시되는 가교제를 첨가해서 가교반응을 행함으로써, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(III)으로 표시되는 반복단위, 하기 화학식(IV)로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식(V)로 표시되는 가교기를 지닌 가교방향족 폴리에스테르수지[성분(a-1)](해당 성분(a-1)에 있어서, 해당 성분(a-1)의 분자내에 존재하는 다가알콜유래 원자단의 합계몰수를 기준으로 해서, 화학식(II)로 표시되는 반복단위의 함유량이 39.9 내지 65몰%, 하기 화학식(III)으로 표시되는 반복단위의 함유량이 0.1 내지 20몰%, 화학식(IV)로 표시되는 반복단위의 함유량이 15 내지 60몰%, 화학식(V)로 표시되는 가교기의 함유량이 0.1 내지 20몰%이고, 상기 화학식(II), (III) 및 (IV)로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 반복단위가 화학식(V)로 표시되는 가교기에 의해서 가교되어 있음)을 제조하는 제 1공정;

상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르를, 상기 화학식(VI)으로 표시되는 다가알콜을 함유해서 이루어진 다가알콜로 해중합함으로써, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식(IV)로 표시되는 반복단위를 지닌 선형상 방향족 폴리에스테르수지[성분(a-2)](해당 성분(a-2)에 있어서, 화학식(II)로 표시되는 반복단위의 함유량이 40 내지 80몰%이고, 화학식(IV)로 표시되는 반복단위의 함유량이 15 내지 60몰%)을 제조하는 제 2공정;

상기 제 1공정에서 제조한 성분(a-1)과 상기 제 2공정에서 제조한 성분(a-2)를, 해당 성분(a-1) 5 내지 80중량%, 성분(a-2) 20 내지 95중량%의 비율로 용융혼련함으로써 바인더수지성분[성분(A)]을 제조하는 제 3공정 및

상기 제 3공정에서 제조한 바인더수지성분[성분(A)]과 착색제성분[성분(B)]을 용융혼련해서 토너조성물을 제조하는 제 4공정을 구비한 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.



[식중, 화학식(II)에 있어서, R<sub>1</sub>은 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

화학식(III) 및 화학식(VI)에 있어서, R<sub>2</sub>는 탄소원자수 3 내지 10의 원자단이고;

화학식(IV) 및 화학식(VI)에 있어서, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 메틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기 및 부틸렌기를 포함하는 탄소원자수 2 내지 10의 원자단이고;

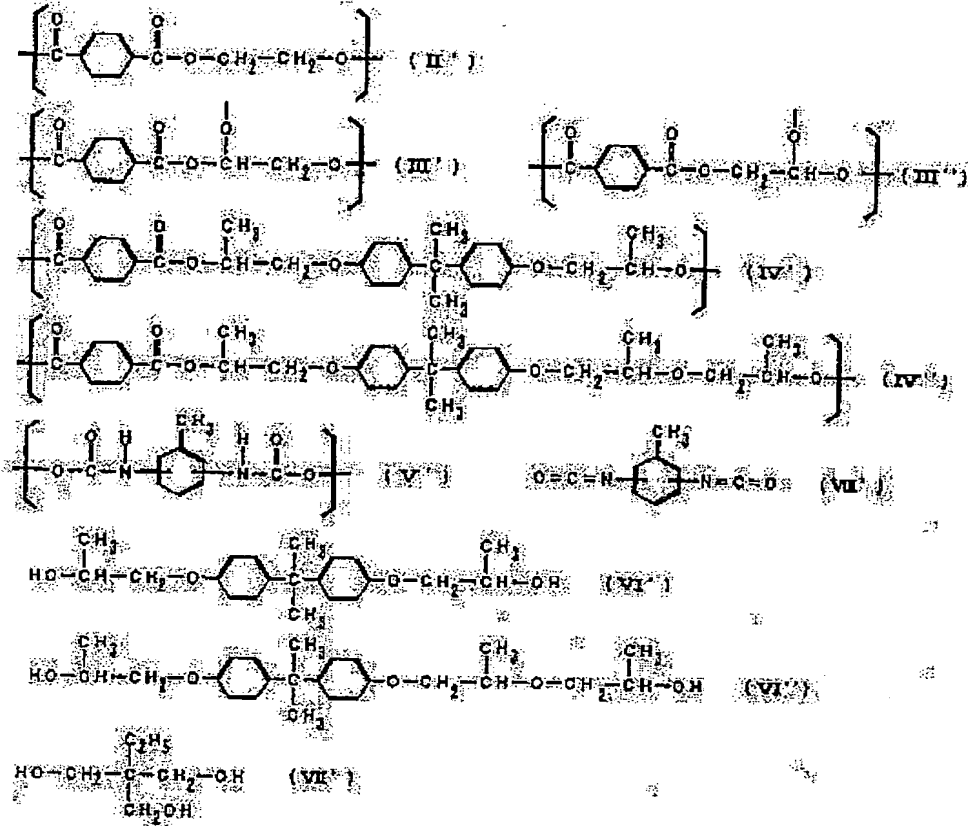
화학식(IV) 및 화학식(VI)에 있어서, m 및 n은 각각 독립적으로, 동일 혹은 상이해도 되며, 1 내지 10의

정수이고;

화학식(V) 및 화학식(VIII)에 있어서, R<sub>2</sub>는 지방족이어도 되고 혹은 방향족이어도 되며, 페닐기를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20의 원자단임].

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 화학식(II)가 하기 화학식(II')이고, 상기 화학식(III)이 하기 화학식(III') 및/또는 하기 화학식(III'')이고, 상기 화학식(IV)가 하기 화학식(IV') 및/또는 하기 화학식(IV'')이고, 상기 화학식(V)가 하기 화학식(V')이고, 상기 화학식(VI)이 하기 화학식(VI') 및/또는 하기 화학식(VI'')이고, 상기 화학식(VII)이 하기 화학식(VII')인 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.

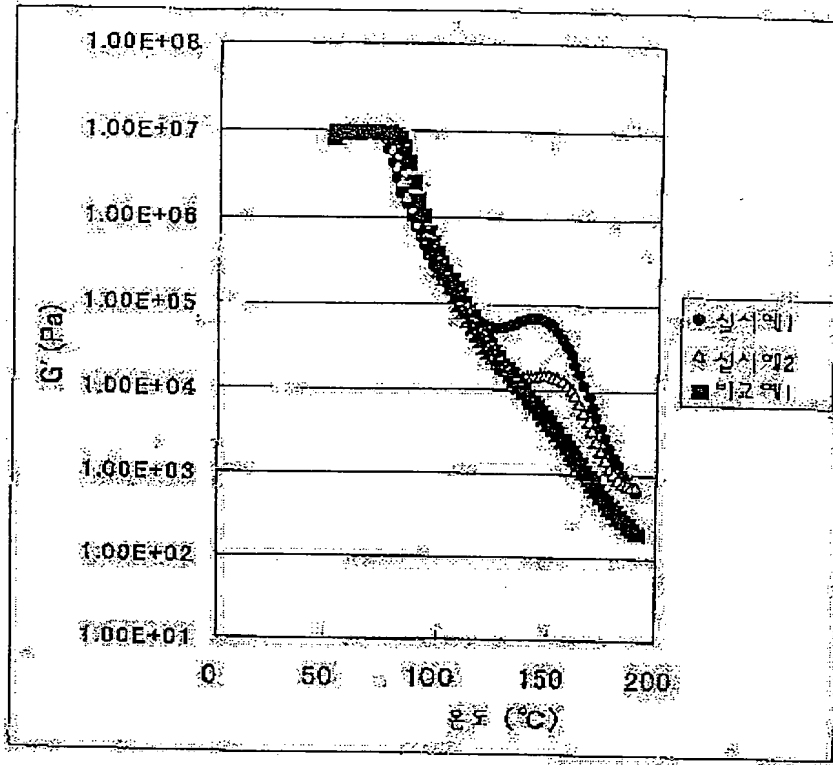


청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복단위를 지닌 방향족 폴리에스테르가, 리사이클 PET (폴리에틸렌테레프탈레이트) 및/또는 리사이클 PBT (폴리부틸렌테레프탈레이트)인 것을 특징으로 하는 토너조성물의 제조방법.

도 1

도 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**